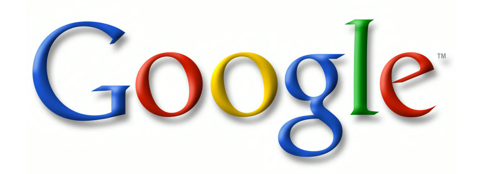
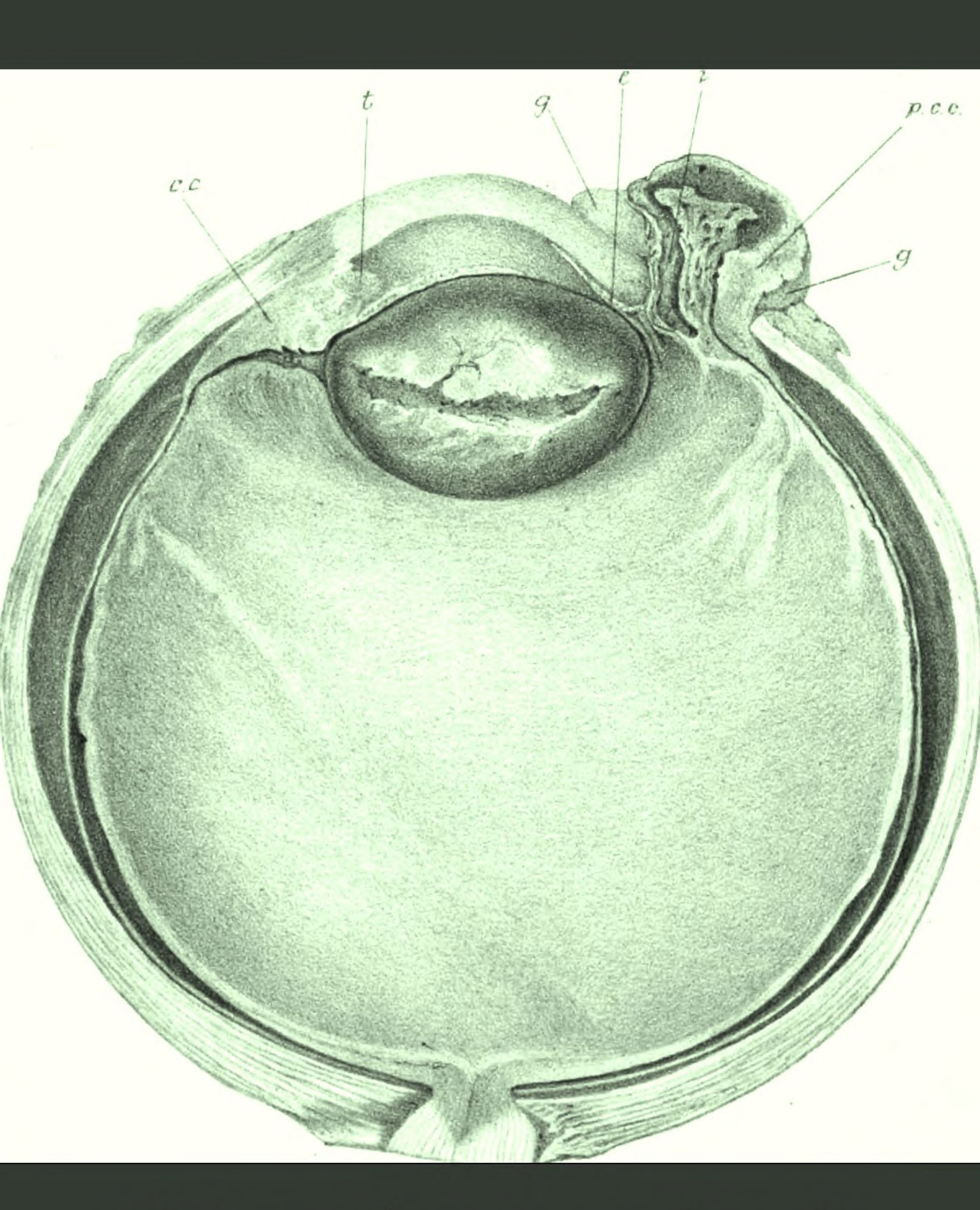




Untersuchungen ueber die biegungselasticität von ...

Alfred Biedermann, Alwin Hornkohl, August Reuter, August Wagenmann, Bernhard Barwinski, ...



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Göttingen Universität
Received Jan., 1889.
Accessions No. 38144 Shelf No.
Digitized by Google



(4)

Ueber

den Thiophenaldehyd und seine Derivate.

Ueber Thienylmercaptan.

Versuche zu Synthesen in der Thiophenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

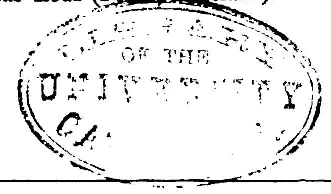
der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

von

Alfred Biedermann

aus Lodź (Polen, Russland).



Göttingen 1886.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Seinen

theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Victor Meyer unternommen. —

Ich ergreife mit Freuden die sich an dieser Stelle darbietende Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Victor Meyer, für die meiner Ausbildung gewidmete Mühe, sowie für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Auch kann ich nicht unterlassen, Herrn Professor Lunge in Zürich, für die rege Theilnahme, welche er meinen früheren Studien schenkte, meinen herzlichsten Dank abzustatten.



Ueber den Aldehyd der Thiophenreihe.

Arnold Peter fand, dass die von ihm entdeckte Thienylglyoxylsäure, C_4H_3S—CO—COOH, bei der trocknen Destillation neben verschiedenen anderen Producten auch ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel liefert, welches er zwar nicht rein erhielt, das er aber, durch Condensation mit Dimethylanilin und Oxydation der entstandenen Leucobase zu einem grünen Farbstoff (Malachitgrün der Thiophenreihe) als Thiophenaldehyd agnoscierte [1]). —

Da A. Peter seine Arbeit nicht weiter fortsetzte, so habe ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Victor Meyer, die Untersuchung des Thiophenaldehyds, sowie einiger Abkömmlinge desselben unternommen.

Für die Darstellung des Thiophenaldehyds waren grosse Mengen von Thienylglyoxylsäure, und für deren Gewinnung wieder entsprechende Quantitäten von Acetothienon erforderlich; deshalb wurden zunächst gute Methoden zur Herstellung dieser beiden Körper ausgearbeitet.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.

Darstellung des Acetothienons.

$C_4 H_3 S—CO—CH_3$.

Nach A. Peter verdünnt man 10 Gr. Thiophen mit 50 Gr. Petrolaether, setzt die berechnete Menge (9,1 Gr.) Acetylchlorid hinzu und trägt partienweise 10—12 Gr. Aluminiumchlorid ein[1]).

Bei dieser Acetylirung verharzt immer ein beträchtlicher Theil des Thiophens, ausserdem bleibt ein grosser Theil desselben unangegriffen, so dass man nie mehr als 33% der theoretisch nach der Gleichung:

$$C_4 H_4 S + CH_3 COCl = HCl + C_4 H_3 S—CO—CH_3$$

berechneten Menge an Acetothienon erhält.

Verdünnt man dagegen das angewandte Thiophen statt mit dem 5fachen, mit dem 10fachen Gewicht an Petrolaether und acetylirt mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, so tritt weder Verharzung ein, noch hinterbleibt unverändertes Thiophen. Bei der Anwendung eines Ueberschusses von Acetylchlorid wäre eine Veringerung der Ausbeute, verursacht durch die Bildung eines Diacetylthiophens, nicht ausgeschlossen, dasselbe konnte aber nie constatirt werden.

Die Darstellungsweise des Methylthienylketons ist dann folgende:

In eine Lösung von 50 Gr. Thiophen in 500 Gr. Petrolaether, der 55 Gr. Acetylchlorid zugesetzt worden sind, werden unter tüchtigem Umschütteln 80 Gr. Aluminiumchlorid innerhalb $^1/_2$ — $^3/_4$ Stunden eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung scheidet sich am Boden des Gefässes die in Petrolaether unlösliche Dop-

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.

pelverbindung von Acetothienon und Aluminiumchlorid ab. Man erwärmt dann den Kolbeninhalt bis fast keine Salzsäure mehr entweicht, giesst den Petrolaether von der Reactionsmasse ab und acetylirt denselben nochmals wie vorhin unter Zusatz von 5 Gr. Acetylchorid und 25 Gr. Aluminiumchlorid. Die festen Reactionsproducte werden mit kaltem Wasser, besser mit Eis, zersetzt und das Acetothienon daraus mit Wasserdampf übergetrieben. Die wässerige Schicht des Destillats, welche ziemlich viel Keton gelöst enthält, wird von der oeligen, dem Acetothienon getrennt und mit Aether ausgeschüttelt. Beide Flüssigkeiten, das Keton sowie die aetherische Lösung desselben, werden durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das erhaltene Product ist sofort reines bei 213° constant siedendes Acetothienon.

Nach diesem Verfahren erhält man mit Leichtigkeit eine Ausbeute von 83% der durch die Theorie gegebenen Menge, d. h. aus 100 Gr. Thiophen gewinnt man 124 Gr. Acetothienon.

Darstellung der Thienylglyoxylsäure.

$C_4H_3S—CO—COOH.$

Thienylglyoxylsäure, auch Thenoylameisensäure genannt, wird durch Oxydation des Acetothienons mit stark verdünnter alkalischer Permanganatlösung gewonnen.

$$C_4H_3S—CO—CH_3 + 2KMnO_4 = H_2O + KOH + MnO_2 + C_4H_3S—CO—COOK.$$

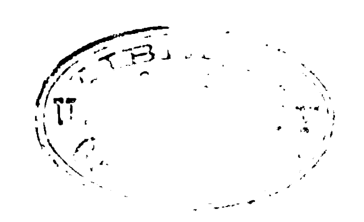
12 Gr. Acetothienon werden mit einer Lösung von 30 Gr. Kaliumpermanganat und 12 Gr. Natron in 4 Liter Wasser in der Kälte so lange geschüttelt, bis

die anfangs rothe, dann grün werdende Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. (circa 1 St.) — Die alkalische Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt.

Der aetherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine durch unangegriffenes Acetothienon verunreinigte Säure. Zur Reinigung derselben löst man sie in wässeriger Sodalösung und schüttelt die noch alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des ungelösten Methylthienylketons mit Aether aus. Es hinterbleibt eine klare wässrige Lösung von thienylglyoxylsaurem Natron, aus der die freie Säure durch Mineralsäuren als ein allmählig erstarrendes Oel abgeschieden wird.

Da Thienylglyoxylsäure in Wasser ungemein leicht löslich ist, so muss sie auch hier durch wiederholte Extraction mit Aether dem Wasser entzogen werden. Wird bei der Oxydation die Flüssigkeit fortwährend tüchtig durchgeschüttelt, so ist die erhaltene Thienylglyoxylsäure völlig frei von β Thiophensäure und zeigt, über Schwefelsäure getrocknet, den richtigen Schmelzpunkt von 91,5°. Bei lässigem Schütteln dagegen wird eine grosse Menge des Acetothienons durch die Permanganatlösung gar nicht angegriffen, dem entsprechend wird dann natürlich ein Theil der gebildeten β Thienylglyoxylsäure weiter — zu β Thiophensäure — oxydirt, und man erhält so neben schlechter Ausbeute auch noch ein unreines Product.

Bei gut geleiteter Oxydation, sowie nachheriger tüchtiger Extraction ist die Ausbeute an Thienylglyoxylsäure aus Acetothienon nahezu die theoretische.



Das Ausaethern der bei der Oxydation sich ansammelnden grossen Wasserquantitäten ist eine äusserst mühsame und langwierige Arbeit; ich suchte deshalb die Flüssigkeitsmengen dadurch zu reduciren, dass ich statt 0,75% Permanganatlösung 2% Permanganatlösung anwendete. Der Versuch aber zeigte, dass bei dieser Concentration schon viel zu viel β-Thiophensäure entsteht. Ebenfalls ungünstig fiel der Versuch aus, die dünne Lösung des Thienylglyoxylsauren-Natron durch Einkochen zu concentriren, da auch hier infolge theilweiser Zersetzung der Thienylglyoxylsäure zu viel β-Thiophensäure entstand.

Thiophenaldehyd.

$C_4 H_3 S - COH$.

Behufs Darstellung des Thiophenaldehyds aus Thienylglyoxylsäure wurde dieselbe in Portionen von 5—8 Gr. der trockenen Destillation unterworfen.

Zu diesem Zwecke wird die scharf getrocknete Säure in Fractionirkölbchen gebracht und mit freier Flamme rasch erhitzt. Anfangs schmiltzt die Säure zu einer hellgelb gefärbten klaren Flüssigkeit, fängt aber alsbald bei Erhöhung der Temperatur an lebhaft Gase zu entwickeln, indem gleichzeitig ein gelbes Oel überdestillirt.

Um eine mögliche Oxydation des sich bildenden Thiophenaldehyds zu verhüten, wird die Destillation in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffgas-Atmosphäre unternommen.

Das Destillat, welches nach dem Erkalten das Aussehen eines aus Krystallen und Oel bestehenden Breies besitzt, wird zur Entfernung der gebildeten β-Thiophensäure und der unzersetzt übergegangenen Thienylgly-

oxylsäure mit wässriger Sodalösung behandelt. Die Säuren gehen in Lösung, und es hinterbleibt ein bewegliches bräunliches Oel; dasselbe wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, als ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Das Gemisch der aus dem Destillate wiedergewonnenen Säuren kann entweder direct einer neuen Destillation unterworfen werden, besser aber ist es eine vorhergehende Trennung der β-Thiophensäure von der Thienylglyoxylsäure vorzunehmen, die man durch fractionirte Fällung mit Mineralsäuren erreichen kann. β-Thiophensäure als die schwächere der beiden Säuren wird hierbei zuerst aus der alkalischen Lösung abgeschieden.

Nach dieser Vorschrift gelang es mir 25—30 Gr. Thiophenaldehyd aus 120 Gr. Thienylglyoxylsäure zu erhalten; ausserdem bekam ich noch circa 30 Gr. β-Thiophensäure als Nebenproduct.

Eine im Thiophenaldehyd vorgenommene Schwefelbestimmung ergab folgende Analysenzahlen:

0,1434 Gr. Substanz gaben 0,2991 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,04107 Gr. S.

Berech. f. C_5H_4SO	Gefunden
S 28,57%	28,64%

Der auf diese Weise gewonnene Thiophenaldehyd stellt, frisch destillirt, ein farbloses, wasserhelles Oel von angenehmen, ganz an Bittermandelöl erinnerndem, Geruche dar. Der Siedepunkt des Oeles liegt constant bei 198° corr. In Wasser ist Thiophenaldehyd nur wenig löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig u. s. w.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Thiophenaldehyds ergab bei einer Temperatur von 21° C.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . . 1,7855
Gewicht des Thiophenaldehyds im Pyknometer 2,1713

Specifisches Gewicht des Aldehyds bei 21° C. bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur = $^{21.713}/_{1.7855}$ = 1,215. —

An der Luft ist Thiophenaldehyd weitaus beständiger als Benzaldehyd, nimmt aber doch allmählig Sauerstoff auf und verwandelt sich hierbei in die bei 126,5° schmelzende β-Thiophensäure.

$$C_4H_3SCOH + O = C_4H_3SCOOH$$

Dieses Factum, sowie auch die Darstellung des Thiophenaldehyds aus der β-Thienylglyoxylsäure sind beweisend für die Constitution desselben, — er wäre demnach auch ein β-Derivat des Thiophens also:

```
HC——CH
‖   γ‖
HC  β C—COH
  \ /
   S
```

Thiophenaldehyd zeigt sehr schön die charakteristischen Aldehydreactionen:

Erwärmt man eine ammoniakalische Silberlösung mit etwas Thiophenaldehyd, so fällt alsbald reducirtes Silber aus.

Durch Zusatz eines Tropfens einer alkoholischen Aldehydlösung zu einer farblosen Lösung von Fuchsinschwefliger Säure tritt prachtvoll violettrothe Färbung ein.

Ebenfalls zeigt Thiophenaldehyd die Fischersche

Reaction der Aldehyde mit Diazobenzolsulfosäure[1]); fügt man nämlich zu einer farblosen Lösung von Diazobenzolsulfosäure in wässrigem Natron Thiophenaldehyd und ein Körnchen Natriumamalgam hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald schön purpurroth.

In einer gesättigten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, löst sich Thiophenaldehyd beim Schütteln ziemlich leicht auf; — es entsteht das in Wasser leicht lösliche Anlagerungsproduct von Natriumhydrosulfit an Thiophenaldehyd, welches, obgleich schön

$$\begin{array}{c} \quad\quad OH \\ \quad\quad | \\ C_4H_3S - CH - SO_3Na \end{array}$$

krystallisirt, nicht analysenrein erhalten werden konnte.

In seinem ganzen Verhalten zeigt Thiophenaldehyd eine vollkommene Analogie mit dem Benzaldehyd; derselbe lässt sich wie dieser mit Basen und Phenolen zu Farbstoffen condensiren, condensirt mit essigsaurem Natron zu einer der Zimmtsäure entsprechenden Säure, mit bernsteinsaurem Natron zu höheren ungesättigten Säuren u. s. w.

Als Beispiel von Farbstoffbildungen wurden mit Thiophenaldehyd folgende Umsetzungen ausgeführt:

Erhitzt man ein Gemisch von Phenol und Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt dann mit Wasser, und versetzt mit Alkali, so erhält man bekanntlich eine prachtvoll rothe Lösung — auf der Bildung des Benzaurins beruhend. —

$$C_6H_5COH + 2\,C_6H_5OH = OH - C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$$

---

1) Berl. Berichte XVI, 657.

Verfährt man auf gleiche Weise mit dem Thiopheualdehyd, so resultirt ein braunschwarzes Harz, infolge der Zersetzung des Thiophenaldehyds durch die concentrirte Schwefelsäure. Verdünnt man dagegen den Aldehyd mit Eisessig, so ist es ganz leicht, die gleiche Farbenerscheinung, wie sie die Benzolreihe giebt, zu erhalten. — Es entsteht also ein Thiophen und Benzolkerne enthaltendes Aurin, welches wohl folgende Constitution besitzen wird:

$$C_4H_3SCOH + 2C_6H_5OH = \overset{}{\underset{OH}{C}}\begin{cases} C_4H_3S \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$$

Dioxydiphenylthienylcarbinol.

M. Salzmann und F. Krüger liessen sich 1880 die Herstellung violetter und grüner Farbstoffe durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorpikrin patentiren [1]).

Diese gleiche Farbstoffbildung ist auch bei Anwendung des Thiophenaldehyds statt Benzaldehyd zu beobachten. Erwärmt man nämlich Thiophenaldehyd, Dimethylanilin und Chlorpikrin, so tritt sofort grüne Färbung ein, die sich beim weiteren Erwärmen in violett verwandelt. — Die Constitution dieser Farbstoffe, sowie deren Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Mit Dimethylanilin und Chlorzink giebt Thiophenaldehyd beim Erwärmen eine schwach graugrün gefärbte Base, welche schon durch den Sauerstoff der Luft allmählig zu einer Farbbase oxydirt wird (schon v. A. Peter beobachtet); Viel schneller tritt aber diese Um-

---

1) Chemische Industrie IV, 11.

wandlung ein, wenn man die Oxydation durch Braunstein oder Bleisuperoxyd hervorbringt.

Die durch die Oxydation entstandene Farbbase giebt, wie auch die Farbbase des Benzaldehydgrüns mit wenig verdünnter Salzsäure einen schönen grünen Farbstoff.

Der Constitution des echten Malachitgrüns entsprechend, hätte das Malachitgrün der Thiophenreihe folgende Constitution:

$$H-C\begin{cases} C_4H_3S \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} \quad \text{Leucobase}$$

Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan.

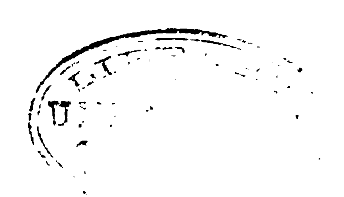
$$OH-C\begin{cases} C_4H_3S \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} \quad \text{Farbbase}$$

Tetramethyldiamidodiphenylthienylcarbinol.

Benzaldehyd, Furfuranaldehyd und Thiophenaldehyd verhalten sich bei ihrer Condensation mit Dimethylanilin vollkommen gleich, indem alle drei grüne Farbstoffe geben. Um nun zu prüfen, welchem seiner beiden Analoga der Thiophenaldehyd in seinem chemischen Verhalten mehr gleicht, wurde der charakteristische Unterschied des Furfurols und des Benzaldehyds, den sie in ihrem Verhalten zu *m*-Amidobenzoesäure zeigen, benutzt. Furfurol vereinigt sich nach Schiff[1]) sofort mit *m*-Amidobenzoësäure zu einem intensiv purpurroth gefärbten Reactionsproducte, während Benzaldehyd bei dieser Condensation eine farblose Verbindung liefert.

Vom Thiophenaldehyd, der ja vollkommen die Constitution des Furfurols besitzt, hätte man erwarten dür-

1) Ann. Chem. Pharm. 201; 355.



fen, dass er sich mit *m*-Amidobenzoësäure auch zu einer gefärbten

```
HC——CH          HC——CH
||  ||          ||  ||
HC  C—COH       HC  C—COH
 \ /             \ /
  S               O
```

β-Thiophenaldehyd   Furfurol. —

Verbindung vereinigen würde. Dies ist aber nicht der Fall; es tritt zwar auch hier Condensation ein, aber die dabei entstehende Verbindung ist wie die des Benzaldehyds farblos. —

Der Thiophenaldehyd steht daher in seinem chemischen Verhalten viel näher dem Benzaldehyd als dem Furfuranaldehyd, trotzdem letzterer ihm viel analoger constituirt ist. —

Die oben erwähnten Vereinigungen von Thiophen- und Benzoekernen zu Farbstoffen zeigen vollkommen die gleichen Nüancen wie die nur aus Benzolkernen bestehenden gleich constituirten Farbstoffe. Es scheint also, dass ein Thiophenrest einen Benzolrest in chemischen Verbindungen vertreten kann, ohne dass eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der betreffenden Körper wahrzunehmen ist. —

Mit kalter, rauchender Salpetersäure lässt sich Thiophenaldehyd mit grösster Leichtigkeit nitriren. Die Versuche von diesem rohen Nitroproducte, entsprechend der Bayerschen Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge[1]), zu dem Indigo der Thiophenreihe zu gelangen, missglückten. —

---

1) Berl. Berichte XV, 2850.

Der Theorie nach sollte man glauben annehmen zu dürfen, dass die Thienylglyoxylsäure leicht und glatt unter Abspaltung von Kohlensäure in Thiophenaldehyd überzugehen im stande sei:

$$C_4H_3S-CO-COOH = CO_2 + C_4H_3S-COH.$$

Bei der trockenen Destillation dieser Säure entsteht aber immer neben dem gebildeten Thiophenaldehyd eine beträchtliche Menge von β-Thiophensäure; ausserdem wird die Ausbeute an Aldehyd noch durch Verkohlung verringert.

Es wäre mir deshalb sehr erwünscht gewesen, eine womöglich quantitativ stattfindende Umwandlung der Säure zu Aldehyd aufzufinden. — Da die verschiedenartigsten Versuche, die ich zu diesem Zwecke mit der freien Säure angestellt hatte, zu keinem günstigen Resultate führten, so hoffte ich durch Abspaltung von Kohlensäure vom Phenylhydrazinderivate der Thienylglyoxylsäure — die nach Fischer und Elkers[1] in der Benzolreihe glatt verläuft — zu meinem Ziele zu gelangen.

Ich erhielt auch wirklich durch Erhitzen des bei 161° schmelzenden Phenylhydrazids der Thienylglyoxylsäure (im Oelbade auf 180°) unter Abgabe von Kohlensäure fast quantitativ das bei 119° schmelzende Hy-

$$\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{C_4H_5S}-COOH = CO_2 + C_4H_3S-\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{CH}$$

drazid des Thiophenaldehyds, welches als solches durch Vergleich mit dem direct aus Aldehyd und Phenylhydrazin dargestellten erkannt wurde.

1) Ann. Chem. Pharm. 227, 340.

Unerwartete Schwierigkeiten boten sich mir dagegen bis jetzt bei der Zerlegung dieses Hydrazids zu Aldehyd und Base dar. Beim Kochen des Thiophenaldehyd-Phenylhydrazins mit concentrirter Salzsäure oder auch 30procentiger Schwefelsäure erhält man zwar den freien Thiophenaldehyd, aber in nur geringen Mengen, da die Hauptmasse unter Einfluss der Säuren verharzt.

Weitere Bildungsarten des Thiophenaldehyds.

I. Aus Thiophenmandelsäure.

Es schien nicht unmöglich, aus der Mandelsäure des Thiophens: $C_4H_3S-CHOH-COOH$ durch Einwirkung geeigneter Agentien, Ameisensäure oder deren Elemente abzuspalten und so zum Thiophenaldehyd zu gelangen.

$$C_4H_3SCHOH\,COOH = C_4H_3SCOH + HCOOH$$

Wie ein Vorversuch, der zu diesem Zwecke in der Benzolreihe angestellt war, zeigte, zerfällt die gewöhnliche Mandelsäure, $C_6H_5CHOH\,COOH$ beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° (im zugeschmolzenen Rohre) quantitativ zu Benzaldehyd und Ameisensäure.

$$C_6H_5CHOH\,COOH = C_6H_5COH + HCOOH.$$

Wird Thiophenmandelsäure der gleichen Behandlung unterworfen, so erhält man neben viel Harz nur wenig des Thiophenaldehyds. Diese Bildungsweise des Aldehyds hat also keinen practischen Werth.

II. Aus thiophensaurem Calcium.

Bekanntlich giebt benzoësaures Calcium bei der trockenen Destillation mit ameisensaurem Calcium nach Pyria[1]) Benzaldehyd. Diese Umwandlung von Carboxylgruppe zu Aldehydgruppe (in der Benzolreihe) wurde von Klaviezek[2]) auch erfolgreich für die Gewinnung des Naphtolaldehyds aus Naphtoësäure angewandt.

Wird β-thiophensaures Calcium mit der berechneten Menge ameisensaurem Calcium destillirt, so erhält man

$$(C_4H_3\,S\,COO)_2Ca + (H\,COO)_2Ca = 2CaCO_3 + 2\,C_4H_3S\,COH$$

ein Destillat, welches neben dem von L. Gattermann[3]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes der β-Thiophensäure erhaltenen β-Thienons, nur Spuren von Aldehyd enthält. Verdreifacht man dagegen die Quantität des Calciumformiats, so wird die Ausbeute an Thiophenaldehyd etwas besser, ist aber immerhin noch so gering, dass an eine practische Verwerthung dieser Darstellungsart nicht zu denken ist. —

III. Aus Methylthiophen.

A. Etard[5]) erhielt durch Einwirkung von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Chromylchlorid auf eine Lösung von Toluol in Schwefelkohlenstoff eine Doppelverbindung des Toluols mit Chromylchlorid, die durch Wasser zersetzt, Benzaldehyd lieferte. Bornemann[5])

---

1) Ann. Chem. Pharm. 100, 104.

2) Ann. Chem. Pharm. 1.

3) Berl. Berichte XVIII, 3014.

4) Comptes rend. 84, 227 und Ann. d. Ch. et d. Phys. Ser. 5. Tome 22.

5) Berl. Ber. XVII, 1462. 3.

und V. v. Richter[1]) wandten später wiederholt mit Erfolg diese Umwandlungsweise von Methylgruppe zur Aldehydgruppe in der Benzolreihe an.

Da nach Paal's[2]) Synthese des Methylthiophens, aus Laevulinsäure und Phosphorpentasulfid es leicht ist, dasselbe in beliebigen Quantitäten darzustellen, so wäre demnach dies Thiotolen wohl als ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Thiophenaldehyds zu betrachten, sobald sich auf dasselbe die Etard'sche Reaction anwenden liesse.

Der Versuch hierzu war auf folgende Weise ausgeführt:

Zu einer 5procentigen Lösung von Methylthiophen in Schwefelkohlenstoff wurde allmählig, unter fleissigem Schütteln eine ebenfalls 5procentige Lösung der nach der Gleichung

$$C_4H_3SCH_3 + 2\,CrO_2Cl_2 = C_4H_3SCH(CrCl_2OOH)_2$$

berechneten Menge Chromylchlorid hinzutropfen gelassen. Nach 24 Stunden hatte sich am Boden des Gefässes eine beträchtliche Menge eines rothbraunen Niederschlags abgesetzt, der filtrirt ausgewaschen und getrocknet, zur Zersetzung portionsweise in kaltes Wasser eingetragen wurde. Aus dieser wässrigen Flüssigkeit wurde der gebildete Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben.

Bei Anwendung der Etard'schen Reaction auf Toluol erhielt ich aus 6 Gr. Toluol nahezu 2,5 Gr. Benzaldehyd, während ich aus der gleichen Menge Thiotolen kaum einige Tropfen des Thiophenaldehyds er-

1) Berl. Ber. XVII, 1931; XIX, 1060.

2) Berl. Ber. XIX, 555.

hielt. Das Methylthiophen scheint zu energisch oxydirt worden zu sein, was eigentlich nicht wunder nimmt, da Thiophen ja weitaus reactionsfähiger ist als Benzol. —

Es wäre nicht unmöglich, dass durch noch stärkere Verdünnung der Reactionskörper die Ausbeute an Aldehyd zu einer annehmbaren gesteigert werden könnte; dann aber hätte man bei Anwendung grösserer Mengen von Thiotolen mit so erheblichen Flüssigkeitsquantitäten zu thun, dass sich diese Methode kaum mehr empfehlen würde. —

Zur besseren Charakterisirung des Thiophenaldehyds wurde sowohl dessen Hydroxylamin, sowie Phenylhydrazinderivat dargestellt. —

Aldoxim des Thiophenaldehyds.

$C_4H_3S - CH = N - OH$

Die alkoholischen Lösungen von Thiophenaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin im Verhältnis von 1 Molecül zu $1^1/_2$ Molecülen wurden vermischt, mit der dem Hydroxylamin aequivalenten Menge Natron (ebenfalls als alkoholische Lösung) versetzt und circa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach 12stündigem Stehen wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, schwach angesäuert und daraus das Thiophenaldoxim mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben schöne weisse Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den constanten Schmelzpunkt von 128° zeigen. —

Der Körper ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Werthe:

0,2081 Gr. Substanz gaben 21,05 cc feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstande von 750 mm.

Berechnet für $C_5 H_5 SNO$	Gefunden
N 11,02 %	11,36 %.

Thiophenaldehydphenylhydrazin.

$$C_4 H_3 SH = N_2 HC_6 H_5$$

kann, wie bereits oben erwähnt durch Abspaltung von Kohlensäure vom Phenylhydrazinderivate der Thienylglyoxylsäure mit grosser Leichtigkeit gewonnen werden. Ausserdem habe ich das Hydrazid des Thiophenaldehyds auch synthetisch aus dem Aldehyd dargestellt.

Versetzt man eine alkoholisch wässrige Lösung des Thiophenaldehyds (1 Mol.) mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin ($1^1/_4$ Mol.), so scheidet sich allmählig ein hellgelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab, der von der darüber stehenden Flüssigkeit abfiltrirt, so lange mit Wasser nachgewaschen wird, bis das Waschwasser die Hydrazinreaction nicht mehr giebt

$$C_4 H_3 SCOH + H_2 N - NHC_6 H_5 = H_2 O + C_4 H_3 SCH = N_2 HC_6 H_5$$

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man das Hydrazid in Form langer gelber Nadeln, die den Schmelzpunkt 119° besitzen.

Die Stickstoffbestimmung des Thiophenaldehydhydrazins ergab:

0,1603 Gr. Substanz gaben 18,8 cc. feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 10° und einem Barometerstande von 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}SN_2$	Gefunden
N 13,86 %	13,91 %.

Thenylalkohol [1]).

$C_4H_3S - CH_2OH$

Der natürliche Weg zur Gewinnung des Thenylalkohols wäre die Herstellung des dem Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ entsprechenden Derivats der Thiophenreihe, des Thenylchlorids, $C_4H_3SCH_2Cl$ und Zersetzung des Chlors in der Seitenkette desselben durch die Hydroxylgruppe.

Wie die Versuche von Egli [2]) aber zeigten, verhält sich Thiotolen bei der Substitution durch Halogene vollkommen anders als das Toluol. Während in letzterem bekanntlich bei der Chlorirung in der Siedehitze zuerst die Wasserstoffe der Seitenkette successive durch Chlor ersetzt werden, findet beim Thiotolen in der Kälte sowie in der Wärme direkt Substitution der Kernwasserstoffe statt. —

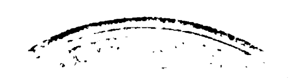
Ich unternahm es daher, den Thenylalkohol nach der Vorschrift, wie sie von R. Meyer [3]) zur Bereitung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angegeben wird,

---

1) Anmerk.: Entsprechend der Benennung des Radikals C_4H_3S- als Thienyl, will ich den Rest $C_4H_3S - CH_2-$ mit dem Namen „Thenyl" bezeichnen.

2) Berl. Berichte XVIII, 544.

3) Berl. Berichte XIV, 2394.



darzustellen und erhielt hierbei entsprechend der Bildungsgleichung:

$$C_4H_3SCOH + KOH + H_2O = C_4H_3SCH_2OH + C_4H_3SCOOK$$

nahezu theoretische Ausbeuten. —

Zu diesem Zwecke wurden 3 Gr. Thiophenaldehyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kali (2,7 Gr. Kali in 1,8 Gr. Wasser) bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt. Nach 12 Stunden wird die, durch ausgeschiedenes thiophensaures Kalium vollkommen erstarrte Reactionsmasse in Wasser gelöst und der gebildete Alkohol daraus mit Aether ausgeschüttelt. Zur Entfernung des noch etwa unveränderten, in diesem Falle im Alkohole enthaltenen Thiophenaldehyds, ist es gut, den aetherischen Auszug mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron tüchtig durchzuschütteln.

Die aetherische Lösung mit geschmolzenem Kali getrocknet, hinterlässt nach der Verjagung des Aethers ein wasserhelles Oel, welches bei der Destillation den Siedepunkt 207° zeigte und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen ergab:

0,1246 Gr. Substanz gaben 0,2558 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,03513 Gr.:

Berechnet für C_5H_6SO	Gefunden
S 28,08 °/₀	28,19 °/₀

Der Thenylalkohol stellt eine farblose, sich am Lichte allmählig hellgelb färbende Flüssigkeit von angenehmen schwach aromatischem Geruche, ähnlich demjenigen des Benzylalkohols, dar. In Alkohol, Aether und Benzol ist Thenylalkohol leicht, in Wasser dagegen nur schwer löslich. Siedepunkt —207° corr.

Mit Acetylchlorid zusammengebracht tritt schon in der Kälte unter Salzsäureentwickelung und Erwärmung Reaction ein. Es bildet sich hierbei ein fruchtartig riechendes Oel, wahrscheinlich der Essigester des Thenylalkohols.

$C_4H_3SCH_2OH + CH_3COCl = HCl + C_4H_3SCH_2OCOCH_3$

Da die hierbei auftretende Salzsäure sofort einen weiteren Theil des Thenylalkohols in Thenylchlorid verwandelt, so konnte der Ester auf diese Weise nicht analysenrein erhalten werden. Seiner Bildung aus β Thiophenaldehyd entsprechend, besitzt dieser Thenylalkohol ebenfalls die β Constitution.

```
HC——CH
‖     ‖
HC    C—CH₂OH
  \  /
   S
```

Thenylchlorid.

$C_4H_3S—CH_2Cl$;

Kann, wie bereits oben angeführt, nicht durch directe Chlorirung des Thiotolens erhalten werden, lässt sich aber leicht aus dem Thenylalkohol nach dem von Cannizaro[1]) für die Gewinnung des Benzylchlorids aus Benzylalkohol, angegebenen Verfahren bereiten.

Man leitet Salzsäuregas (unter Kühlung) durch Thenylalkohol bis zur Sättigung und überlässt dann unter Zusatz von ein wenig in der Kälte gesättigter wässriger Salzsäure die Absorbtion längere Zeit sich selbst.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 88, 129; 96, 246.

Nach einigen Stunden ist die Zersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor entsprechend der Gleichung

$$C_4H_3S—CH_2OH + HCl = H_2O + C_4H_3SCH_2Cl$$

beendet. Das entstandene Thenylchlorid wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser, zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure, gewaschen, dann getrocknet und destillirt. —

Das auf diese Weise erhaltene, unter theilweiser Zersetzung bei 175° (uncorr) siedende Thenylchlorid stellt eine farblose, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit dar, welche auch durch den Geruch vollständig an Benzylchlorid erinnert.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Werthe:

Schwefelbestimmung:

0,2106 Gr. Substanz gaben 0.3764 Gr. $BaSO_4$
entsprechend 0.05163 Gr. S.

Chlorbestimmung:

0,2106 Gr. Substanz gaben 0,2284 Gr. AgCl
entsprechend 0,05602 Gr. Cl.

	Berechnet für C_5H_5SCl	Gefunden
S	24,14%	24,40%
Cl	26,79%	26,63%

Was die Constitution dieses Thenylchlorids anbelangt, so ist es natürlich ebenfalls ein β Derivat des Thiophens.

Thienylacrylsäure, Analogon der Zimmtsäure.

$C_4H_3S—CH = CH—COOH$.

Durch Condensation des Thiophenaldehyds mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid gelang es mir, die Zimmtsäure der Thiophenreihe darzustellen.

Ein Gemisch von 3 Theilen Thiophenaldehyd, 10 Theilen Essigsäureanhydrid und 4 Theilen wasserfreiem essigsaurem Natron wurde circa 7 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt.

Das, nach dem Erkalten fast vollständig erstarrte Reactionsproduct wurde in Soda gelöst und die alkalische Flüssigkeit alsdann zur Entfernung des noch unveränderten Thiophenaldehyds mit Aether ausgezogen. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet diese alkalische Lösung die Thiophenzimmtsäure sofort in Form weisser Nadeln ab, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, folgende Analysenzahlen ergaben:

0,1269 Gr. Substanz gaben 0,1940 Gr. $BaSO_4$
entsprechend 0,02644 Gr. S.

Berechnet für $C_7H_6SO_2$		Gefunden
S	20,77%	20,99%

Thiophenzimmtsäure ist in siedendem Wasser verhältnismässig leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen weissen, stark lichtbrechenden Nadeln, die bei 138° schmelzen. In kaltem Wasser

ist Thienylacrylsäure fast unlöslich, in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich.

Der Bildung aus β Thiophenaldehyd entsprechend, ist die Thiophenzimmtsäure ebenfalls ein β Thiophenderivat

```
HC——CH
‖    ‖
HC    C — CH = CH—COOH
  \  /
   S
```

Ueberschreitet man bei der Darstellung der Thiophenzimmtsäure nicht die Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids, so ist die Ausbeute an Säure zwar gering, dieselbe wird aber sofort in völlig reinem Zustande erhalten. Der unangegriffene Aldehyd kann nebenbei bemerkt, quantitativ wiedergewonnen werden.

Erhielt man dagegen die Reactionsproducte in eingeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur (circa 180°), so bekommt man zwar eine bessere Ausbeute an Zimmtsäure, jedoch ist dieselbe stark durch den verharzten Rest des Aldehyds verunreinigt.

Das durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak erhaltene Ammoniumsalz der Thiophenzimmtsäure krystallisirt aus Wasser in langen derben Nadeln. Die wässrige Lösung desselben zeigt mit Metallsalzen folgende charakteristischen Fällungen:

Mit Eisenchlorid:

einen amorphen orangerothen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat:

einen malachitgrünen amorphen Niederschlag.

Mit Wismuthchlorid:

eine gelblich weisse amorphe Fällung.

Mit Uranylnitrat:

einen gelben voluminösen Niederschlag.

Mit Bleiacetat:

eine weisse voluminöse Fällung,

Mit Magnesiumsulfat:

einen weissen krystallinischen (Nadeln) Niederschlag.

Mit Calciumchlorid:

einen weissen krystallinischen (Nadeln) Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Thiophenzimmtsäure mit Bromwasser, so verschwindet die Bromfarbe unter gleichzeitiger Ausscheidung hellgelb gefärbter Flocken: — jedenfalls Dibromhydrozimmtsäure der Thiophenreihe:

$$C_4 H_3 S—CHBr—CHBr—COOH;$$

Thienylacrylsäure löst sich bei schwachem Erwärmen leicht in rauchender Salpetersäure. Wasser fällt aus der roth gefärbten Lösung ein gelbes Nitroproduct — wohl eine Nitrozimmtsäure:

$$C_4 H_2 SNO_2—CH = CH—COOH?$$

Durch Darstellung der Thiophenzimmtsäure und Nachweis der leichten Nitrirbarkeit derselben ist jetzt vielleicht ein Weg zur Synthese des Indigos, besonders aber des Chinolins der Thiophenreihe gegeben. —

Die Thienylacrylsäure ist das erste Thiophenderivat mit ungesättigter Seitenkette. Dasselbe zeigt auch, wie die gesättigten Thiophenderivate, vollkommene Uebereinstimmung seiner chemischen sowie auch physikalischen Eigenschaften mit der entsprechenden Benzolverbindung.

Silbersalz d. Thienylacrylsäure.

$C_4 H_3 S—CH = CH—COOAg$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von thiophenzimmtsaurem Ammonium in der Kälte mit Silbernitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, über concentrirter Schwefelsäure im dunklen Vacuum getrocknet, folgende Analysenzahlen gab:

0,1145 Gr. Substanz gaben 0,0475 Gr. Ag.

Berechnet für $C_7 H_5 SO_2 Ag$		Gefunden
Ag.	41,38%	41,48%

Oxythionaphten.

Da Thiophen in seinem ganzen chemischen Verhalten eine so ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Benzol zeigt, so war die Möglichkeit vorhanden, dass das Thiophen ebenfalls im stande sei, Naphtalin, Anthracen und Chinolinartige Körper zu bilden.

Versuche die von F. Ernst und M. Römer, zur Herstellung des Anthracens sowie Chinaldins der Thiophenreihe unternommen wurden, blieben erfolglos.

Durch die Existenz des Cumarons und des Indols, welche Verbindungen man ja als Naphtaline auffassen kann, in denen der eine Benzolkern durch

CH CH
CH CH
O NH

Cumaron Indol

Furfuran respective Pyrrol vertreten ist, schienen Versuche, die dahin zielten zum Thionaphten d. h. dem, dem Cumaron entsprechenden statt Sauerstoff, Schwefel enthaltendem Körper zu gelangen, mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten [1]).

---

1) In letzter Zeit gelang es Herrn Dr. P. Jacobson und mir, durch Destillation der Tricarbalylsäure, sowie auch der Ci-

```
 /\------CH
|  |     |
|  |     |
 \/ \   CH
     \ /
      S
```

Thionaphten.

Die verschiedenen Synthesen, die unternommen wurden um zum Thionaphten zu kommen, blieben ohne Erfolg; es gelang mir indessen, durch Condensation des Thiophenaldehyds mit bernsteinsaurem Natron ein Oxythionaphten zu erhalten.

Fittig und Erdmann[1]) zeigten, dass die zuerst von Perkin aus Benzaldehyd Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natron dargestellte, später von Fittig und Jayn[2]) näher studirte Isophenylcrotonsäure beim Erhitzen

```
    C    C                          C     C
HC/  \CH  \COOH               HC/  \C/  \CH
||    ||    |      = H2O +     |    ||    ||
HC    C    CH                 HC    C    CH
  \  / \  /                     \  / \  /
   CH   CH                       CH   SH
```

theilweise unter Abspaltung von Wasser in α Naphtol übergeht.

---

tronensäure mit Phosphortrisulfid, zum echten Naphtalin des Thiophens dem

```
HC——C——CH
||  ||  ||
HC   C   CH
  \ / \ /
   S   S
```

Thiophten zu gelangen. Berl. Berr. XIX.

1) Ann. Chem. Pharm. 227, 242.

2) Ann. Chem. Pharm. 216, 97.

Ich habe, ausgehend vom Aldehyd der Thiophenreihe den anologen Versuch angestellt.

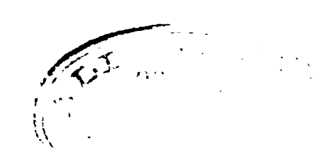
Erhitzt man ein Gemenge von 6,8 Gr. Thiophenaldehyd, 10 Gr. feinstgepulvertem, bei 140° scharf getrockneten bernsteinsauren Natron und 6 Gr. Essigsäureanhydrid auf etwa 135°, so bräunt sich die Mischung allmählig unter Kohlensäureentwickelung.

Nach 6stündigem Erhitzen wird die Reactionsmasse, die ziemlich stark verharzt ist, in heisser verdünnter Natronlauge gelöst und alkalisch, zur Entfernung des noch unveränderten Thiophenaldehyds, mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird das entstandene Naphtol aus der wässrigen Natronlösung durch Kohlensäure in Form weisser Flocken gefällt, dasselbe mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren mit sehr viel Wasserdampf überdestillirt. Aus dem wässrigen Destillat wird das Oxythionaphten wiederum durch Aether extrahirt, und daraus schön krystallisirt erhalten.

Die Natronlösung, aus der das Naphtol gefällt worden war, enthält jetzt noch ein Gemisch von Säuren, welche durch Zusatz von Mineralsäuren und nachherigem Ausschütteln mit Aether gewonnen, beim Erhitzen eine weitere Menge von Oxythionaphten liefern.

Die Bildung des Oxythionaphtens wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

```
HC——CH              CH2 — COOH
‖    ‖              |
‖    ‖        +     |                 =
HC   C—CHO          CHH—(COOH)
  \ /
   S
```




```
                  HC——CH          CH2—COOH
                  ‖     ‖           |
H2O + CO2 + HC     C—CH = CH
                   \  /
                    S
```

In erster Linie entsteht aus Thiophenaldehyd und Bernsteinsäure unter Austritt von Kohlensäure und Wasserabspaltung Isothienylcrotonsäure, die dann bei stärkerem Erhitzen noch ein Molecül Wasser abspaltet und so in das Oxythionaphten übergeht. —

```
HC — C—H CH2—COOH
‖     ‖     |                 = H2O +
HC    C     CH
  \  /  \  //
   S     CH

            OH
            |
            C
          /  \\
   HC——C      CH
+  ‖     ‖      |
   HC    C      CH
     \  /  \  //
      S     CH
```

Der Kern des Thionaphtens könnte auf zweierlei Weise constituirt sein:

```
          *CH                    CH
         /  \\                 /  \\
   HC——C      CH          HC      C═══CH
   ‖     ‖      |         ‖       |     \
   HC    C      CH        HC      C═══CH  S
     \  /  \  //            \  //     /
      S     CH               CH
        I.                    II.
```

Da der angewandte Aldehyd aber ein β Thiophenaldehyd war, so ist, wie aus den Bildungsgleichungen

ersichtlich, für den erhaltenen Thionaphtenkern nur die Formel I. denkbar. — Was die Stellung der Hydroxylgruppe betrifft, so ist selbige ohne allen Zweifel an das mit einem Sternchen bezeichnete Kohlenstoffatom gebunden (Fig. I.), was ebenfalls durch obige Gleichungen bewiesen wird. —

Das Oxythionaphten krystallisirt aus Alkohol und Aether, und sublimirt in schönen, langen, weissen Nadeln von phenolartigem Geruche, die einen Schmelzpunkt von 72° C besitzen. In Wasser ist Oxythionaphten nur schwer löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Alkalien.

Die Analyse des Oxythionaphtens gab folgende Zahlen:

0,0700 Gr. Substanz gaben 0,1096 Gr. $Ba SO_4$, entsprechend 0,01505 Gr. Schwefel.

	Berechnet für $C_8 H_5 S(OH)$	Gefunden
S	21,33%	21,50%.

Reactionen des Oxythionaphtens.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfosäure ein wenig einer alkalischen Lösung von Oxythionaphten, so erhält man eine intensiv orangerothe Färbung:

$$C_6 H_4{-}N = N{-}C_8 H_4 S{-}OH$$
$$\diagdown SO_3 K$$

Nimmt man statt Diazobenzolsulfosäure Diazobenzolchlorid, so bekommt man eine gelbe krystallinische Fällung:

$$(C_6 H_5{-}N = N{-}C_8 H_4 SOH).$$

Eine wässerige Lösung von Oxythionaphten mit

Eisenchlorid versetzt, scheidet allmählig violette Flocken ab.

Chlorkalk zu einer wässrigen Oxythionaphtenlösung hinzugefügt, giebt zuerst eine grüne, dann violette Färbung.

Ebenfalls zeigt Oxythionaphten die Lustgartensche Naphtolreaction: erwärmt man eine alkalische Oxythionaphtenlösung mit Chloroform, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Oxythionaphten mit hellgelber Farbe; fügt man zu dieser Lösung etwas Isatin hinzu, so tritt eine violettrothe Färbung ein — Indopheninreaction.

Oxythionaphten löst sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure; durch Zusatz von Wasser zu der hellrothen Lösung fallen orangerothe Flocken aus, die sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen. — Das Martinsgelb der Thionaphtenreihe. —

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin und Oxythionaphten, so färbt sich dieselbe allmählig prächtig blau, — die der Naphtolblaubildung der Benzolreihe entsprechende Reaction.

Sonach gleicht das α Naphtol der Thionaphtenreihe in allen seinen Reactionen auf das vollkommenste dem gewöhnlichen α - Naphtol. Leider ist dasselbe nur schwierig zu gewinnen, da die Ausbeute viel schlechter als in der Benzolreihe ist.

Aus diesem Grunde begnügte ich mich, die angeführten Reactionen nur qualitativ zu verfolgen, und verzichtete auch auf die Isolirung der Thienylparaconsäure und Thienylisocrotonsäure, deren Bildung derjenigen des Naphtols vorhergeht. —

Es sei bemerkt, dass die Naphtolbildung das erste Beispiel sogenannter Orthocondensationen in der Thiophenreihe ist.

Man kennt nunmehr folgende alkoholartige Derivate des Thiophens:

Nitrothienol $C_4H_2S{<}^{NO_2}_{OH}$ (V. Meyer und Stadler[1])

Thenylalkohol $C_4H_3S{-}CH_2{-}OH$ (Biedermann[2])

Thiotenol $C_4H_2S{<}^{CH_3}_{OH}$ (Paal[3])

Oxythionaphten $C_6H_3{<}^{C_2H_2S}_{OH}$ (Biedermann).

1) Berl. Berr. XVIII, 2319.
2) Berl. Berr. XIX, 636.
3) Berl. Berr. XIX, 555.

Thienylmercaptan.

$C_4H_3S—SH$

das Thiophenol der Thiophenreihe.

Das Thenol des Thiophens hat bisher bekanntlich nicht erhalten werden können. Von Interesse erschien es mir daher, wenigstens zum Thiophenol des Thiophens, zu dem Mercaptan $C_4H_3S—SH$ zu gelangen.

Da ich nach vergleichenden Versuchen in der Benzolreihe fand, dass zur Gewinnung des Phenylsulfhydrats am besten die Methode von R. Otto[1]) geeignet ist, so versuchte ich auf ganz analoge Weise das Thienylmercaptan darzustellen. Zunächst wurde das Thiophenmonosulfosäurechlorid, aus diesem die Sulfinsäure und durch Reduction der letzteren das gesuchte Mercaptan erhalten.

Thiophenmonosulfosäure

lässt sich, wie ich fand, am besten folgendermassen erhalten: 20 Gr. Thiophen werden mit circa 3 Liter gereinigtem Petrolaether[2]) verdünnt und mit 300 cc. concentrirter Schwefelsäure so lange tüchtig durchgeschüttelt, bis eine Probe der Petrolaetherlösung die In-

1) Berl. Berichte X, 939.

2) Man reinigt den Petrolaether durch wiederholtes Durchschütteln mit rauchender Schwefelsäure.

dopheninreaction des Thiophens (mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure, blauviolette Färbung) nicht mehr oder nur noch ganz schwach giebt.

Die Umwandlung des Thiophens in die Monosulfosäure ist nach circa zweistündigem Schütteln beendet.

Die Lösung der Thiophensulfosäure in concentrirter Schwefelsäure wird vom Petrolaether getrennt und sofort in kaltes Wasser gegossen, um einer Zersetzung der gebildeten Sulfosäure durch den Ueberschuss der concentrirten Schwefelsäure vorzubeugen.

Aus dieser wässerigen Lösung wurde nun das Bleisalz und dann das Natronsalz der Thiophenmonosulfosäure auf bekannte Weise gewonnen.

Ausbeute: Aus 100 Gr. Thiophen circa 100 Gr. $C_4H_3S-SO_3Na$.

Das Thiophensulfosäurechlorid, $C_4H_3S-SO_2Cl$ wird nach den Angaben von L. Weitz in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Thiophensulfinsäure.

$C_4H_3S-SO_2H$.

Für die Gewinnung der Benzolsulfinsäure, sowie des Phenylsulfhydrats giebt R. Otto[2]) eine Methode an, welche sich direct auf die Thiophenreihe übertragen lässt.

Suspendirt man ein wenig Thiophenmonosulfosäurechlorid in kaltem Wasser und trägt Zinkstaub in dieses Gemisch ein, so wird das Säurechlorid alsbald unter Erwärmung in das sulfinsaure Zinksalz umgewandelt.

Durch abwechselndes Eintragen von Säurechlorid und Zinkstaub gelang schliesslich die vollständige Umwandlung des ersteren in die Sulfinsäure.

Da sowohl Thiophenmonosulfosäurechlorid, sowie auch die Thiophensulfinsäure von L. Weitz bereits näher beschrieben sind, so wurde von einer Untersuchung dieser Verbindung Abstand genommen, und das sulfinsaure Zinksalz direct der Reduction zu Sulfhydrat unterworfen.

Thienylsulfhydrat.

$C_4H_3S—SH$.

In ein lebhaft Wasserstoffgas entwickelndes Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure, wurde das auf eben beschriebene Weise erhaltene thiophensulfinsaure Zink in kleinen Portionen allmählig eingetragen, wobei eine allzu starke Erwärmung der Reactionskörper durch Kühlen mit kaltem Wasser vermieden wurde. Nach beendigter Reduction wird in die schwach saure Flüssigkeit ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen und erwärmt.

Durch Versetzen mit Salzsäure wird das freie Thienylmercaptan abgeschieden und kann dann durch Wasserdampf übergetrieben werden.

Aus dem wässrigen Destillat extrahirt man das Mercaptan durch Aether, trocknet die aetherische Lösung mit Chlorcalcium und fractionirt. — Man erhält so ein hellgelb gefärbtes Oel, welches der Analyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

0,0942 Gr. Substanz gaben 0,3762 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,05166 Gr. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_4S_2$		Gefunden
S	55,17%	54,84%

Das Thiophensulfhydrat stellt in reinem Zustande

ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches bei circa 166° uncorr. siedet und einen höchst unangenehmen, dem des Phenylmercaptans sehr ähnlichen Geruch besitzt. In Wasser ist Thienylmercaptan nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Da die direct aus Thiophen gewonnene Thiophenmonosulfosäure der Merz'schen Reaction unterworfen Thiophensäure giebt, und selbige nach den neuesten Untersuchungen von V. Meyer und E. Schleicher sich als ein Gemisch der β- und γ-Thiophensäure erwiesen hat, so ist wohl anzunehmen, dass obiges Thienylmercaptan ebenfalls aus einer Mischung der beiden möglichen Isomeren besteht.

```
HC——CH          HC——C—SH
||  ||          ||  ||
HC  C—SH        HC  CH
 \ /             \ /
  S               S
```

β-Thienylmercaptan. γ-Thienylmercaptan.

Schon L. Weitz erwähnt in seiner Abhandlung über Sulfinsäure die geringe Ausbeute, welche deren Darstellung aus Thiophenmonosulfosäurechlorid ergiebt. Auch ich erhielt äusserst geringe Mengen an Mercaptan: Je 30 Gr. Säurechlorid gaben bei wiederholten Versuchen nur $^1/_2$—$^3/_4$ Gr. Thienylsulfhydrat, während ich bei vollständig analogen Arbeiten in der Benzolreihe nahezu theoretische Ausbeuten erhielt. Diese Thatsache bestätigt von neuem die verhältnismässig schwierige Durchführung von Reductionen in der Thiophenreihe, welche ja auch bei der Gewinnung des Thiophenins und der Amidothiophensäure beobachtet ist.

Lässt man Thienylsulfhydrat längere Zeit an der

Luft stehen, so verwandelt sich dasselbe allmählig in einen festen krystallinischen Körper — wahrscheinlich Dithienyldisulfid:

$$C_4H_3S - S - C_4H_3S$$

Concentrirte Schwefelsäure löst Thienylsulfhydrat mit hellgelber Farbe; diese Lösung zeigt bei Zusatz von wenig Isatin eine prachtvoll violette Färbung — Indopheninreaction.

Die alkoholische Lösung von Thienylsulfhydrat giebt mit Metallsalzen folgende charakteristische Fällungen:

Mit Quecksilberchlorid — hellgelben amorphen Niederschlag.

Mit Bleiacetat — orangegelben krystallinischen Niederschlag.

Mit Cobaltnitrat — chocoladenbraunen Niederschlag.

Mit Eisenvitriol — grauweisse Fällung.

Mit Silbernitrat — hellgelben Niederschlag.

Mit Kupfersulfat — hellgrünen Niederschlag.

Mit Platinchlorid — gelben Niederschlag.

Mit Diazokörpern tritt das Thienylmercaptan zu Azofarbstoffen zusammen.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Thienylmercaptankalium eine Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man eine orangerothe krystallinische Fällung

$$(C_6H_5 - N = N - C_4H_2 - SH)$$

Mit Diazobenzolsulfonsäure erhält man eine blutrothe Färbung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_4H_2 - SH \\ \quad \searrow SO_3K \end{array}$$

Diese letzteren Reactionen sind besonders interes-

sant, zeigen dieselben doch ein vollständig verschiedenes Verhalten des Thiophenmercaptans gegenüber dem Phenylmercaptan. Letzteres reagirt nämlich nicht mit Diazokörpern, während die Umsetzungen des Thienylsulfhydrats mit den oben erwähnten Diazoverbindungen sofort eintreten.

Eine analoge Verschiedenheit der Thiophen- und Benzolderivate hat O. Stadler[1]) bereits bei den Amidoderivaten derselben beschrieben. Nach Stadler reagirt Thiophenin sofort auf Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfosäure unter Bildung gemischter Azokörper von den Formeln:

$$C_6H_5N = N - C_4H_3S - NH_2HCl$$

und

$$C_6H_4(SO_3H) - N = N - C_4H_2S - NH_2HCl$$

während Anilin unter denselben Bedingungen nur unter Bildung von Diazoamidokörpern reagirt.

Die Wasserstoffatome des Thiophens sind also in jeder Hinsicht leichter substituirbar als diejenigen des Benzols.

1) Berl. Berichte XVIII, 2316.

Anhang.

Versuche zur Synthese des Thionaphtens.

Ich erlaube mir hier noch einige versuchte Thionaphtensynthesen anzuführen, die, obgleich sie nicht zu dem erwarteten Resultate führten, doch wohl genügend Interesse bieten, um hier erwähnt zu werden.

I. A. Rössing erhielt, ausgehend vom o-Oxybenzaldehyd die sogenannte o-Aldehydophenoxacetsäure, die beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in Cumaron übergeht [1])

$$C_6H_4\langle{}^{ONa\,(1)}_{COH\,(2)} + Cl\,CH_2 - COOH$$

$$= Na\,Cl + C_6H_4\langle{}^{O - CH_2\,COOH}_{COH}$$

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & C - COH \\ | & & \| \\ HC & & C - O - CH_2 - OOH \\ & CH & \end{array} = CO_2 + H_2O +$$

1) Berl. Berichte XVII, 2988.

$$+\ \text{Cumaron: } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ O\end{matrix}\right.$$

(Strukturformel: Benzolring HC, CH, HC, CH, C, C mit ankondensiertem Furanring C—CH=CH—O) Cumaron.

Würde es gelingen den, dem o-Oxybenzaldehyd analogen o-Thioxybenzaldehyd darzustellen, so könnte man von demselben, ganz entsprechend den von A. Rössing beobachteten Umsetzungen, zu dem Thionaphten gelangen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SNa\\ COH\end{matrix}\right. + Cl\,CH_2\,COOH$$

$$= NaCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S-CH_2\,COOH\\ COH\end{matrix}\right.$$

(Strukturformel: Benzolring HC, CH, HC, CH mit C—COH und C—S—CH₂—COOH)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\ S-CH_2-COOH\end{matrix}\right. = H_2O + CO_2 +$$

(Strukturformel: Benzolring HC, CH, HC, CH, C, C mit ankondensiertem Thiophenring C—CH=CH—S) Thionaphten.

Leider war es mir unmöglich den Thiooxyaldehyd zu erhalten. Am nächsten lag wohl der Gedanke, die Herstellung desselben nach der Reimerschen Oxyaldehydsynthese zu versuchen, nur würde man dann statt Thenol, Thiophenol der Einwirkung von Chloroform und

Kalilauge zu unterwerfen haben. Trotzdem Thiophenol dem Phenol in seinem chemischen Verhalten fast völlig entspricht, gelang die Umwandlung des ersteren zu dem Aldehyd, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4HSH + CCl_3H + 3KOH$$
$$= 3KCl + 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown COH \end{matrix}$$

doch nicht. Ich arbeitete unter den verschiedensten Bedingungen, aber immer ohne Erfolg; entweder blieb das angewandte Thienylmercaptan unverändert, oder aber es hatte sich zu Phenylsulfid oxydirt.

II. Denkt man sich bei der Fittig'schen Synthese des α-Naphtols aus Phenylparaconsäure,

```
                                                OH
                                                |
     CH      COOH                         CH    C
   //  \      |                         //  \  /  \\
 HC     CH   CH2                      HC     C     CH
  |     ||    |        = H2O +         |     ||     |
 HC     C    CH                       HC     C     CH
   \\  / \  //                          \\  / \  //
     CH   CH                              CH   CH
```

die dem Benzolkern benachbarte Acetylengruppe der Phenylisocrotonsäure durch Schwefel ersetzt, so sollte man erwarten dürfen, dass die Ringschliessung trotzdem eintreten würde, mit dem Unterschiede, dass statt α-Naphtol das gesuchte Thionaphten in Form eines Oxyderivats entstehen würde.

```
     CH                                  CH
   //  \                               //  \
 HC     CH   COOH                    HC     C ---- COH
  |     ||    |        = H2O +        |     ||      ||
 HC     C    CHH                     HC     C      CH
   \\  / \  /                          \\  / \    /
     CH   S                              CH   S
```

Eine solche Phenylisocrotonsäure in der die Acetylengruppe —CH = CH— durch Schwefel ersetzt ist wäre die von Claisson[1]) entdeckte Sulfophenoxacetsäure $C_6H_5 — S — CH_2 — COOH$. Diese Säure spaltet aber Wasser beim blossen Erhitzen nicht ab. Auch gelingt es nicht die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit wasserentziehenden Körpern, wie Chlorzink, Phosphorpentaxyd, Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat u. s. w., oder durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu verursachen. Es trat entweder gar keine Veränderung der Sulfophenoxacetsäure ein, oder aber dieselbe wurde zu einem schmierigen Producte verbrannt, in welchem nur Phenylsulfid mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Da es nicht unmöglich schien, dass diese Versuche nur deshalb ein negatives Resultat gaben, weil sie ein im Thiophenkern durch Hydroxyl substituirtes Endproduct liefern sollten, welcher Oxykörper möglicherweise sehr unbeständig, oder gar nicht existenzfähig (bis jetzt gelang es nicht das Phenol des Thiophens zu erhalten), so schien es vielleicht möglich zum Ziele zu gelangen, wenn man die Wirkung der Hydroxylgruppe von vornherein aufheben würde. Dies könnte man z. B. dadurch erreichen, dass man statt von der Sulfophenoxacetsäure, von deren Aldehyd oder deren Säurechlorid ausgeht. —

Nachdem mir ein Versuch zur Gewinnung des Sulfophenoxacetsäurealdehyds, (der unbekannt) aus Phenolnatrium und dem polymeren Monochloraldehyd misslungen war.

$(C_6H_5ONa + COHCH_2Cl = C_6H_5 — O = CH_2 — COH)$

1) Berl. Berichte XII, 1639.

versuchte ich auch noch die Wasserabspaltung im Sulfophenoxacetsäurechlorid:

CH
HC CH CO Cl
= H_2O +
HC C CH_2
CH O

CH
HC C — CH
HC CH CH
CH S

Aber auch hier habe ich nur negative Resultate zu verzeichnen, denn entweder bekam ich das unveränderte Säurechlorid zurück, oder aber dasselbe unterlag bei höheren Reactionstemperaturen durchgreifenden Zersetzungen.

III. Vor kurzer Zeit[1]) zeigte P. Jacobson, dass das Thiobenzanilid und verschiedene andere ähnlich constituirte Mercaptanbasen unter Einwirkung von Oxydationsmitteln, (als solches empfahl er Kaliumferricyanidlösung) zwei Wasserstoffatome, entsprechend der Gleichung:

CH
HC CH SH
+ O = H_2O +
HC C C—C_6H_5
CH N

CH
HC C — S — C_6H_5
HC C C
CH N Benzenylamidophenylmercaptan.

1) Berl. Berichte XIX, 1067.

verlieren, und so Verbindungen geben, die aus einem mit einem Benzolringe verketteten Ring von 3 Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Schwefelatom bestehn.

Eine etwa existirende α-Mercaptanzimmtsäure hätte die Constitution

$$C_6H_5-CH=\begin{array}{l}C-COOH;\\ \quad\diagdown SH\end{array}$$

Wenn auch hier bei der Oxydation Wasserstoffabspaltung im Sinne der oberen Gleichung eintreten würde, so entstände eine Thionaphtencarbonsäure, aus der man ja leicht durch Abspaltung von Kohlensäure zum Thionaphten gelangen könnte:

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & HS & \\ HC & & CH & & C-COOH \\ | & & \| & & \| \\ HC & & C & - & C \\ & CH & & & \end{array} \quad +O=H_2O+$$

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & S & \\ HC & & C & & C-COOH \\ | & & \| & & \| \\ HC & & C & - & CH \\ & CH & & & \end{array}$$

Thionaphtencarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{array}{c}S\\ \diagup\quad\diagdown\\ \diagdown\end{array}\begin{array}{l}C-COOH\\ \|\\ CH\end{array}=CO_2+C_6H_4\begin{array}{c}S\\ \diagup\quad\diagdown\\ \diagdown\end{array}\begin{array}{l}CH\\ \|\\ CH\end{array}$$

Thionaphten.

Mercaptanzimmtsäuren sind nicht bekannt; sie schienen aber leicht durch Einwirkung von Kaliumsulfhy-

drat auf in der Seitenkette gebromte Phenylacrylsäuren darstellbar zu sein.

α-Bromzimmtsäure mit wässriger, sowie auch alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung in den verschiedensten Concentrationen gekocht blieb aber immer unverändert.

Versuche, anstatt α-Mercaptanzimmtsäure aus α-Bromstyrol α-Styrolsulfhydrat darzustellen, und daraus direct zum Thionaphten zu gelangen

```
        CH
      //  \
    HC     CH          SH
    |      ||          |    + O = H₂O +
    HC     C — CH  =  CH
      \\  /
        CH

              CH    S
            //  \  / \
          HC     C    CH
          |      ||   ||
          HC     CH — CH
            \\  /
              CH
```

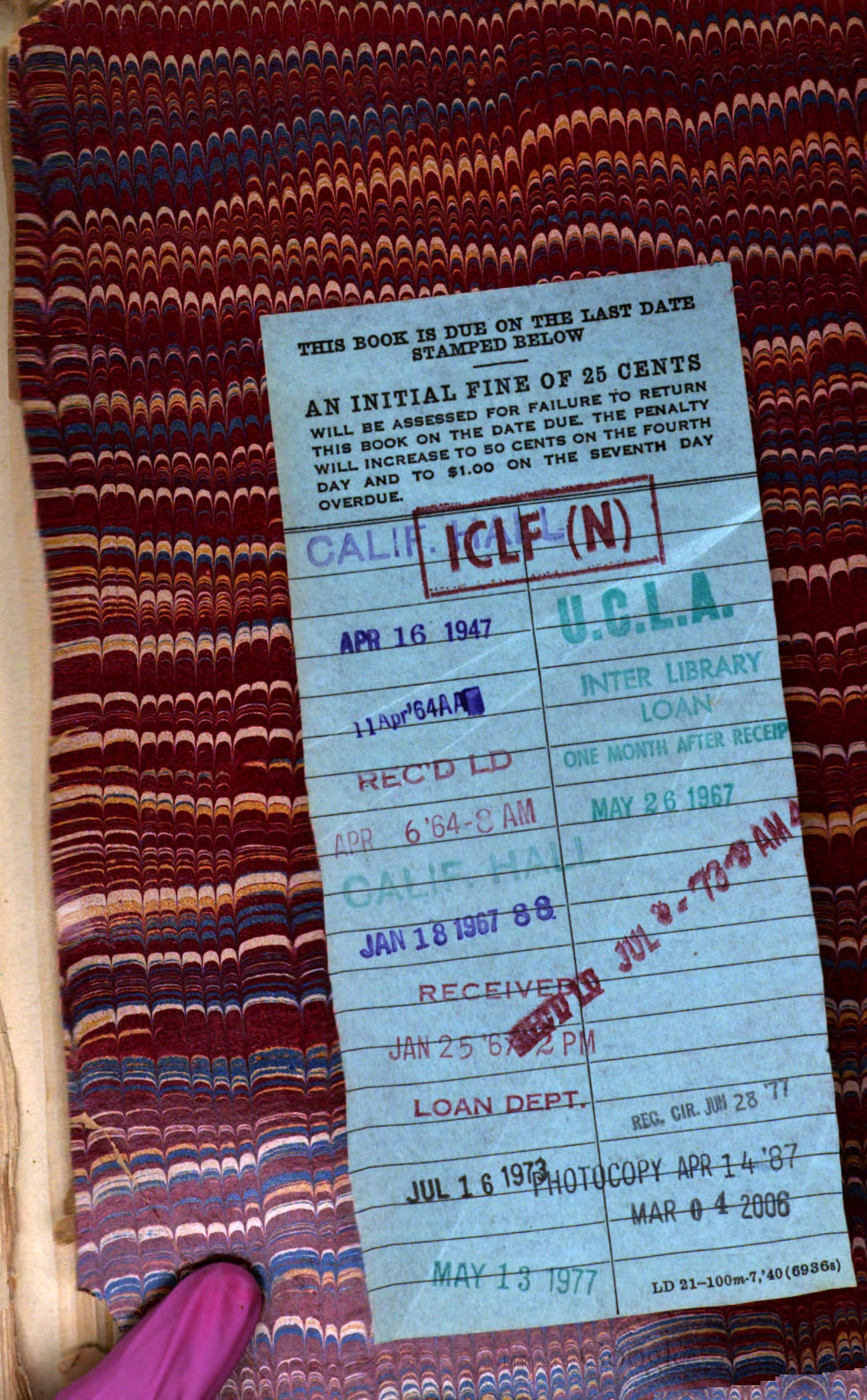
Thionaphten

wurden gar nicht unternommen, da anzunehmen ist, dass die Mercaptane des Styrols eben so wenig existenzfähig sind wie die Styrolenalkohole.

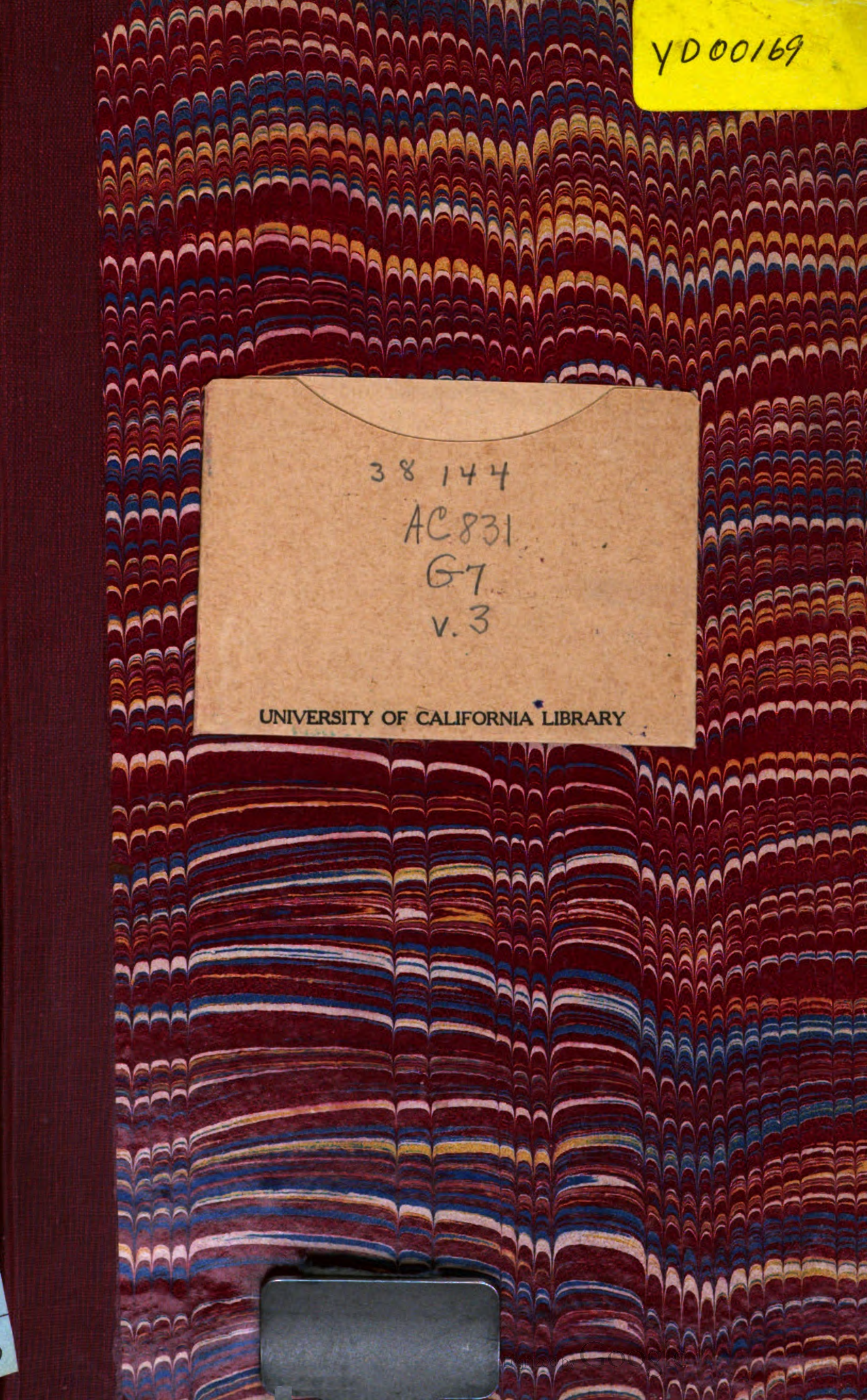
Lebenslauf.

Ich, Alfred Biedermann, wurde am 14. Juli 1866 zu Lodz in Polen (Russland) geboren. Ich gehöre der lutherischen Confession an. Mein Vater ist der Fabrikbesitzer Robert Biedermann in Lodz, meine Mutter eine geborene Braun. Bis zum 10. Jahre erhielt ich meine Vorbildung theils in Privatschulen, theils wurde ich durch Hauslehrer unterrichtet. Vom 10. bis 16. Jahre besuchte ich die Kaiserlich Russische Lodzer höhere Gewerbeschule. Nach Erlangung des Reifezeugnisses widmete ich mich in Zürich dem Studium der Naturwissenschaften. Im Wintersemester 1885 folgte ich Herrn Prof. Dr. V. Meyer nach Göttingen, woselbst auch die vorliegende Arbeit im Universitäts-Laboratorium angefertigt wurde. Meine hochverehrten Lehrer, denen ich an dieser Stelle für mannigfache Anregung und Förderung meines Studiums den aufrichtigsten Dank sage, waren die Herrn:

Barbieri, Cohn, Rudio, Meyer, Weber, Lunge, Treadwell, Scherr, Heumann, Heim, Schröter, Cramer, Kenngott, Platter, Escher, Goldschmidt, in Göttingen Victor Meyer und Riecke.



THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW
AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.
CALIF. HALL
ICLF (N)
U.C.L.A.
APR 16 1947
INTER LIBRARY LOAN
11Apr'64AA
ONE MONTH AFTER RECEIPT
REC'D LD
APR 6'64-8 AM
MAY 26 1967
CALIF. HALL
JAN 18 1967 88
REC'D LD JUL 8 -'73 -9 AM
RECEIVED
JAN 25 '67 -2 PM
LOAN DEPT.
REC. CIR. JUN 28 '77
JUL 16 1973
PHOTOCOPY APR 14 '87
MAR 04 2006
MAY 13 1977
LD 21-100m-7,'40 (6936s)


YD00169
38 144
AC831
G7
v.3
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

